

125. Organische Phosphorverbindungen XXIV

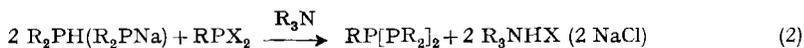
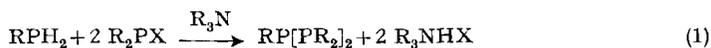
Darstellung und Struktur von ketten- und ringförmigen Polyphosphinen [1]

von Ludwig Maier

(4. XI. 65)

Seit einigen Jahren wird intensiv an Methoden zur Knüpfung von P–P-Bindungen gearbeitet. Da diese Bindung sehr reaktionsfähig ist, ermöglicht sie es, zahlreiche neue organische Phosphorverbindungen darzustellen [2]¹⁾. Obwohl mehrere organisch substituierte Biphosphine wie auch cyclische Polyphosphine in der Literatur beschrieben wurden, war bei Beginn dieser Arbeit [3] nur ein einziges Triphosphin, $\text{CF}_3(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)-\text{P}(\text{H})\text{CF}_3$ [4], bekannt geworden. In den letzten Jahren wurden noch eine Reihe anderer Triphosphine beschrieben wie $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{P}-\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]-\text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ [5], $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ [6], $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}[\text{P}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5]_2$ [6], $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [6], $\text{CH}_3\text{P}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ [7] und $\text{CF}_3\text{P}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ [8], und kürzlich auch einige Tetraphosphine wie $\text{MRP}-\text{PR}-\text{PR}-\text{PRM}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $\text{M} = \text{K}, \text{Li}, \text{Na}$) [9].

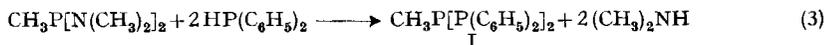
Zur Darstellung der Triphosphine benützte man hauptsächlich die Kondensation von Phosphinen oder Alkaliphosphiden mit Halogenphosphinen [6] [7] [8] nach Gl. 1 und 2. Tris-(trifluormethyl)-triphosphin, $\text{CF}_3\text{P}[\text{P}(\text{H})\text{CF}_3]_2$ wurde bei der Hydrolyse



von Pentakis-(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin erhalten [4], und Pentakis-(dimethylamino)-triphosphin wurde als ein Disproportionierungsprodukt des Biphosphins $\text{P}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ gewonnen [5]. Das unsubstituierte Triphosphin P_3H_5 wurde spektroskopisch als Zerfallsprodukt des Biphosphins P_2H_4 nachgewiesen [10] und kürzlich offensichtlich auch rein isoliert [11]. Die Tetraphosphine wurden durch Spaltung von cyclischen Tetraphosphinen mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran erhalten [9].

Wir fanden nun, dass eine von BURG zuerst angewandte Methode zur Synthese des Tetramethylbiphosphins [12] sich auch mit Vorteil zur Synthese von ketten- und ringförmigen Polyphosphinen verwenden lässt. Darüber wird im folgenden berichtet.

A. *2-Methyl-1,1,3-tetraphenyl-triphosphin (I)*. Erhitzt man eine Mischung aus Diphenylphosphin und Bis-(dimethylamino)-methyl-phosphin in Xylol zum Rück-

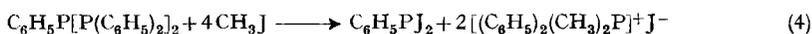


¹⁾ Ref. [2] gibt über dieses Gebiet eine Zusammenfassung über Arbeiten, die zwischen 1950 und 1962 veröffentlicht wurden.

fluss, so setzt nach kurzer Zeit Reaktion unter Entwicklung von Dimethylamin ein (Gl. 3). Beim Abkühlen der Xylollösung scheidet sich 2-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyltriphosphin als weisses Pulver ab (71% Ausbeute), das aus Chloroform umkristallisiert in durchsichtigen Blättchen vom Smp. 130–134° anfällt.

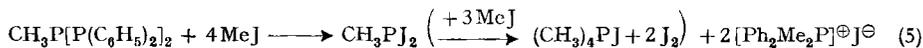
Das Infrarot-Spektrum von $\text{CH}_3\text{P}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (in KBr) zeigt bei 3060, 750 und 725 cm^{-1} Banden für die C–H-Schwingung von Aromaten, bei 695 cm^{-1} die für die C–H-Schwingung des Phenylrestes charakteristische Bande und bei 1442 cm^{-1} die für an Phosphor gebundene Phenylgruppen charakteristische Bande. Die C=C-Bindungen absorbieren bei 1594 und 1487 cm^{-1} . Die aliphatischen C–H-Banden erscheinen bei 2980 und 2940 sowie bei 1386 und 1311 cm^{-1} .

Nachdem bereits bekannt war, dass Pentaphenyltriphosphin durch Methyljodid aufgespalten wird [6] (Gl. 4), war es von Interesse zu prüfen, ob $\text{CH}_3\text{P}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ mit

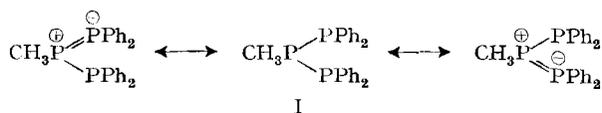


Methyljodid in gleicher Weise reagiert oder aber ob die im Vergleich zur $\text{C}_6\text{H}_5\text{-P}$ -Gruppe wesentlich basischere mittelständige $\text{CH}_3\text{-P}$ -Gruppe Salzbildung ohne Spaltung der P–P-Bindung erlaubt.

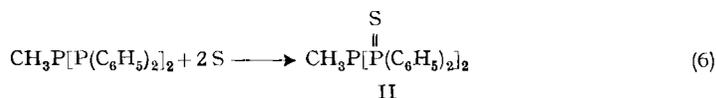
Gibt man einen Überschuss von Methyljodid zu einer benzolischen Lösung von I, so fällt nach einiger Zeit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{P}]^+\text{J}^-$ vom Smp. 238° aus. Das noch zu erwartende CH_3PJ_2 [oder $(\text{CH}_3)_4\text{PJ} + 2\text{J}_2$] konnte wegen starker Verunreinigung durch Jod nicht rein isoliert werden. Damit verhält sich I gegenüber Methyljodid gleich wie das



Pentaphenyltriphosphin und wird nach Gl. 5 gespalten. Wahrscheinlich wird die Richtung der Anlagerung durch eine Mesomerie von I gemäss



bestimmt, welche die LEWIS-Basizität der endständigen P-Atome verstärkt und die des mittelständigen P-Atoms schwächt. Damit im Einklang steht, dass I nur 2 Atome Schwefel anlagert. Wir nehmen an, dass hierbei die beiden endständigen P-Atome den Schwefel nach Gl. 6 anlagern. Die Isolierung von kleinen Mengen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{-S-P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zeigt aber auch, dass zum Teil eine Spaltung der P–P–P-Kette einge-



treten sein muss. Die Anlagerung von nur 2 Atomen Schwefel ist möglicherweise auch sterisch bedingt, denn das mittelständige P-Atom ist sterisch so stark abgeschirmt, dass der Herantritt eines Schwefelatoms sehr erschwert ist.

Das IR.-Spektrum des Schwefeladduktes II zeigt neben den aromatischen und aliphatischen C–H-Schwingungen, die ähnlich wie bei I liegen, die charakteristische P=S-Bande bei 635 cm^{-1} . Das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molgewicht von II

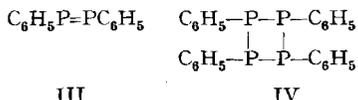
von 482 stimmt gut mit dem berechneten Wert von 480,4 überein. Bei einem Versuch, I durch Oxydation mit H_2O_2 in Aceton in das Oxid überzuführen, wurden die P-P-Bindungen gespalten, und $(C_6H_5)_2P(O)OH$ fiel als kristalliner Niederschlag an, während die Methanphosphonsäure in Lösung blieb.

Die Spaltung von I mit Brom verlief erwartungsgemäss nach Gl. 7.



B. *Pentaphenylcyclopentaphosphin und Hexaphenylcyclohexaphosphin*. In der Literatur wurden folgende Phenylpolyphosphine $(C_6H_5P)_n$ beschrieben: A, Smp. 149–150° [6] [13–19]; B, Smp. 190° [14] [15]; C, Smp. 252–256° [15] und D, Smp. 260–285° [19]. Den Verbindungen C und D wurde wegen ihrer unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln eine polymere Struktur zugeschrieben. Über das Molekulargewicht von A und B in Lösung finden sich widersprechende Angaben. Unter Benützung von isopiestic, ebullioskopischen und kryoskopischen Methoden haben die verschiedenen Arbeitsgruppen folgende Identitäten vorgeschlagen:

$A = B = III$ [14]; $A = III, B = IV$ [15]; $A = B = IV$ [19]; $A = IV$ [6] [16] [17].

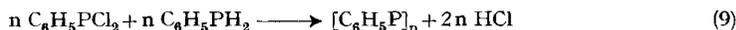


Kürzlich wurde berichtet, dass die Verbindungen A und B stereoisomere Formen des Tetraphenylcyclotetraphosphins (IV) darstellen und sich sowohl im gelösten wie auch im festen Zustand unterscheiden [19].

Wir haben A durch Erhitzen (170°, 1 Std.) von Phenylphosphin mit der stöchiometrischen Menge Bis-(dimethylamino)-phenyl-phosphin in 83-proz. Ausbeute erhalten (Gl. 8). Zum Vergleich wurde A auch nach der Literatur durch Erwärmen



von Phenylphosphin mit Phenyldichlorphosphin (Gl. 9) dargestellt [13] [15–17]. Die Identität der Verbindung A, dargestellt entweder nach Gl. 8 oder nach Gl. 9, wurde durch Vergleich der Schmelzpunkte (Mischschmelzpunkt), der IR.-Spektren

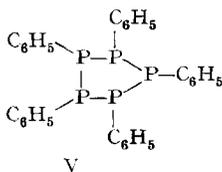


und der DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen sichergestellt. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol zu 439 ± 25 gefunden, während mit dem MECHROLAB-Dampfdruck-Osmometer in Benzol bei 37° an einer etwa 0,5-proz. Lösung die Werte 515, 515, 495 erhalten wurden²⁾.

Wie bereits kurz mitgeteilt [20], kristallisiert A (Smp. eines Einkristalls, erhalten aus Acetonitril: 154–156°) im monoklinen System, Raumgruppe $P2_1/n$, mit den Zelldimensionen: $a = 9,742$; $b = 10,139$; $c = 27,488$ Å; $\beta = 90,0^\circ$. Die Dichte von A, bestimmt nach der Schwebemethode, wurde zu 1,324 g/ml gefunden. Bei Annahme, dass $Z = 4$ ist, ergibt sich für A im festen Zustand ein Molekulargewicht von 541; berechnet für Pentaphenylcyclopentaphosphin: 540. Inzwischen hat eine dreidimensionale RÖNTGEN-Strukturanalyse an Einkristallen von A dieses Ergebnis vollauf be-

²⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN herzlich für diese Bestimmung.

stätigt [21]. Damit kommt der Verbindung *A* vom Smp. 150° (auch Phosphobenzol genannt) im festen Zustand eindeutig die Struktur des Pentaphenylcyclopentaphosphins (V) zu, in dem die Phosphoratome ein gleichseitiges Fünfeck mit der ungefähren Symmetrie *m* bilden.



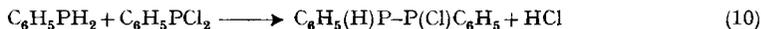
Dass für *A* bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol von jeher ein dem 4-Ring entsprechendes Molekulargewicht gefunden wurde, ist möglicherweise auf eine Verunreinigung durch Phenylphosphin ($C_6H_5PH_2$) zurückzuführen. Anzeichen dafür, dass der Fünfring in Lösung zerfällt, konnten nicht gefunden werden.

Es erschien nun reizvoll, auch die Struktur von *B* (Smp. 190°) im festen Zustand eindeutig zu bestimmen. Versuche, *B* nach ERLLENMEYER *et al.* [14] herzustellen, misslingen. Bei 2 identischen Versuchen, bei denen man jeweils 0,37 g $C_6H_5PH_2$ und 0,6 g $C_6H_5PCl_2$ unter Argon auf 50–60° erwärmte, wurde einmal ausschliesslich *A*, einmal neben *A* auch eine kleine Menge unlösliches Polyphosphin, das erst bei 270° klar schmolz, erhalten. Bei 3 weiteren Versuchen mit je 513 mg $C_6H_5PH_2$ und der entsprechenden Menge $C_6H_5PCl_2$ unter Argon, aber ohne Erwärmen der Reaktionsmischung, wurde ebenfalls hauptsächlich *A*, daneben aber auch immer eine kleine Menge unlösliches Polyphosphin vom Smp. 260–280° erhalten.

Bei einem Versuch, *B* nach HENDERSON *et al.* [19] zu erhalten, wurde die Reaktionsmischung 2 Std. auf 75° erwärmt. Hierbei wurde ausschliesslich *A* gebildet.

Schliesslich wurde bei vier identischen Versuchen nach HENDERSON *et al.* [19], aber ohne Erwärmen der Reaktionsmischung, zweimal ausschliesslich *B* (Smp. 190°) in 81% Ausbeute, einmal zusätzlich zu *B* (75%) auch 8% unlösliches Polyphosphin vom Smp. 215–265° und einmal *A* (70%) neben 5% unlöslichem Polyphosphin vom Smp. 240–275° erhalten. Da die Versuche in Reihe geschaltet waren und nur mit *einer* Argonquelle gespeist wurden, wurde vermutet, dass die Anreicherung von HCl besonders im letzten Kolben eine Umwandlung von *B* in *A* und Polyphosphin bewirkt hatte. Tatsächlich gab die Behandlung von *B* in Benzollösung mit trockenem Chlorwasserstoff neben Spaltprodukten die Verbindung *A*.

Es wurde deshalb versucht, *B* in einem Lösungsmittel herzustellen, das HCl möglichst wenig löst, wie etwa Pentan. Bei Zugabe von 0,0281 Mol $C_6H_5PH_2$ zu einer Lösung von 0,0281 Mol $C_6H_5PCl_2$ in 15 ml Pentan trat sofort heftige HCl-Entwicklung ein, und es schied sich ein gelbes Öl ab, das laufend HCl entwickelte und erst nach 15 Min. fest wurde. Möglicherweise fällt hier ein Zwischenprodukt nach Gl. 10 aus,



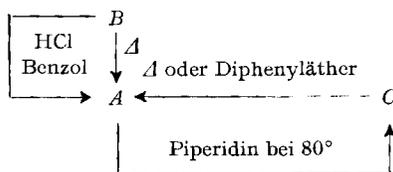
das erst nach einiger Zeit zum cyclischen Polyphosphin weiter zerfällt. Die Aufarbeitung ergab in einem Fall ausschliesslich *A* und in 2 Fällen hauptsächlich *A* neben etwas unlöslichem Phenylpolyphosphin vom Smp. 260–278°.

In einem weiteren Versuch wurde zum Abfangen des gebildeten HCl die benzolische Lösung von $C_6H_5PCl_2$ mit Triäthylamin versetzt. Dann wurde $C_6H_5PH_2$ langsam

zutropft und die Temperatur durch Kühlung bei Zimmertemperatur gehalten. Hierbei wurde zwar das erste Mal *B* erhalten, bei Wiederholung des Versuches wurde jedoch ausschliesslich *A* isoliert.

HENDERSON *et al.* [19] berichteten, bei der Umsetzung von $C_6H_5PCl_2$ mit Magnesium in Tetrahydrofuran ausschliesslich *A* erhalten zu haben. Bei Wiederholung dieses Versuches, aber mit der zehnfachen Menge (0,5 Mol) $C_6H_5PCl_2$, isolierten wir neben 33,2 g (62,4%) *A* (aus Tetrahydrofuran umkristallisiert Smp. 147–151°) auch 4 g (7,5%) *B* (aus Tetrahydrofuran umkristallisiert Smp. 185–190°). Nach der RÖNTGEN-Strukturanalyse an Einkristallen von *A*, dargestellt auf diese Weise, handelt es sich hierbei ebenfalls um Pentaphenylcyclopentaphosphin. Die Länge der *a*-Achse und die *OkI*-Intensitäten waren identisch mit denen einer authentischen Probe.

Bei einem Versuch, *A* in benzolischer Lösung durch Zusatz von Tributylphosphin katalytisch in *B* zu verwandeln – ein Vorgang, der bei den trifluormethyl-substituierten Cyclophosphinen erfolgreich war [22] –, wurde keine Umwandlung beobachtet. Wurde dagegen *A* (1 g) in 20 ml Piperidin 5½ Std. auf 80° erwärmt, so wurde in 80% Ausbeute ein Polyphosphin erhalten, das bei 260° zu sintern begann und bei 290° klar geschmolzen war. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme war identisch mit derjenigen einer Probe hergestellt aus $C_6H_5PCl_2$ und $C_6H_5PH_2$ [15]. Damit ergibt sich folgendes Umwandlungsschema:



Ein Teil des rohen *B*, dargestellt nach HENDERSON *et al.* [19], Smp. 180–185°, wurde aus Benzol unter Zusatz einer kleinen Menge Acetonitril umkristallisiert. Hierbei wurde *B* in gut ausgebildeten Kristallen von Smp. 183–186° (im offenen Rohr) und Smp. 229–235° (im evakuierten Rohr) erhalten. Die gelbe Schmelze wurde nur wieder sehr langsam fest und schmolz dann bei 130–155°. Die Analyse ergab, dass eine Molekel Benzol pro 6 Phenyl-Phosphor-Gruppen vorhanden war. Das Benzol konnte durch Pumpen im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht entfernt werden [20].

B liefert aus Benzol rhomboedrische Kristalle, Raumgruppe $R\bar{3}$ oder $R\bar{3}$, mit den Zelldimensionen $a = 10,12 \text{ \AA}$, $\alpha = 77,574^\circ$. Die Dichte, bestimmt nach der Schwebemethode, ergab sich zu 1,257 g/ml. Bei Annahme von $Z = 1$ ergibt sich ein Molekulargewicht von 737; berechnet für $(C_6H_5P)_6 \cdot C_6H_6$: 726.

Beim Umkristallisieren von rohem *B* aus Tetrahydrofuran wurden drei kristalline Modifikationen erhalten, und zwar eine monokline, eine trikline und eine trigonale [23]. Die physikalischen Daten und Zellparameter dieser 3 Formen sind in der Tabelle angegeben. Alle kristallinen Modifikationen von *B* zersetzen sich beim Schmelzpunkt und gehen in den Fünfring V über. Bei dem einzigen Versuch, bei dem die trigonale Form erhalten wurde, war auch die trikline Form anwesend. Es war nicht möglich, die Bedingungen zu definieren, die nach Wahl eine der drei aus Tetrahydrofuran erhältlichen Formen geben würden.

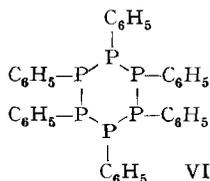
Physikalische Daten und Zellparameter der monoklinen, der triklinen und der trigonalen Form von Hexaphenylcyclohexaphosphin

Form	Smp. °C		Gitterkonstanten (Å)			
	offenes Röhrrchen	evak. Röhrrchen	a	b	c	β (°)
monoklin	189–193	194–198	12,31	6,16	24,86	117,64
triklin	184,5–189	193–198	10,551	14,717	13,000	116,8 ^b)
trigonal	190–195	236–240	13,026		11,547	

Form	Raumgruppe	Dichte		Mol.-Gew. gef. ^{a)}
		gef.	ber.	
monoklin	$P2_1/c$	1,275	1,288	642
triklin	$P\bar{1}$	1,265	1,266	648,2
trigonal	$P\bar{3} c1$	1,265	1,269	646,2

a) Mol.-Gew. berechnet 648,5 b) $\alpha = 106,26^\circ$; $\gamma = 91,59^\circ$

Die vollständige RÖNTGEN-Strukturanalyse an Einkristallen zeigte [23] [24], dass das trigonale Phosphobenzol *B* im Kristall hexamer ist, $(C_6H_5P)_6$, und einen Phosphor-Sechsring in Sesselform mit äquatorialer Stellung der Phenylgruppen aufweist (VI):



Die Molekel hat $3(\bar{C} 3_1)$ Symmetrie. Die durchschnittliche P-P-Bindungslänge ($2,237 \pm 0,003$ Å) im trigonalen $(C_6H_5P)_6$ -Ring ist etwas grösser als im Fünfring $(C_6H_5P)_5$ (P-P = $2,217 \pm 0,006$ Å). Gleiches wurde auch im Arsen-Fünf- [25] und Sechsring [26] beobachtet. Die P-C-Bindung ist mit $1,843 \pm 0,007$ Å etwa gleich lang wie im Triphenylphosphin [27], aber der Bindungswinkel am Phosphoratom ist in $(C_6H_5)_3P$ viel grösser ($103,0^\circ$) als im trigonalen $(C_6H_5P)_6$ ($98,5^\circ$).

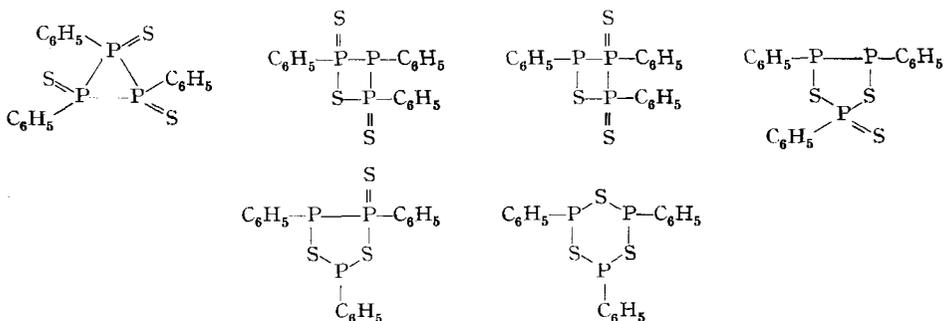
Die triklinen Form des Phosphobenzols *B* enthält in der Einheitszelle 2 unabhängige Molekeln, die an verschiedenen Symmetriezentren liegen [28]. Die 2 Molekeln sind sowohl einander wie auch der Molekel der trigonalen Form von $(C_6H_5P)_6$ sehr ähnlich. Wie dort, bestehen auch die beiden Molekeln der triklinen Form aus Phosphorsechsringen in Sesselform mit äquatorialen Phenylgruppen. Die beiden Molekeln der triklinen Form haben $\bar{1} (C_1)$ Symmetrie, sind aber zueinander nicht durch Symmetrie verknüpft. Die durchschnittlichen P-P-, P-C- und C-C-Bindungslängen sind in den beiden Molekeln der triklinen Form fast gleich. Sie betragen z. B. in der einen Molekel 2,231 (P-P), 1,840 (P-C) und 1,402 Å (C-C) und in der anderen 2,234 (P-P), 1,845 (P-C) und 1,401 Å (C-C) [28]. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Molekeln liegt in der Orientierung der Phenylringe in bezug auf die Kleinste-Quadrate-Ebenen (least squares planes) durch die beiden Sätze von Phosphoratomen [28]. Die Winkel zwischen den Phenylringen und der Kleinsten-Quadrate-Ebene betragen in der einen Molekel $81,3^\circ$ (Ring 1), $86,9^\circ$ (Ring 2) und $89,1^\circ$ (Ring 3), während sie in der anderen die Werte $79,6^\circ$, $80,7^\circ$ und $87,8^\circ$ haben. In gleicher Weise unterscheidet sich die

Molekel der trigonalen Form von $(C_6H_5P)_6$ von den beiden Molekeln der triklinen Form ebenfalls hauptsächlich durch die Orientierung der Phenylringe. Der entsprechende Winkel beträgt in der trigonalen Form $84,4^\circ$ (hier gibt es nur einen unabhängigen Winkel, da die Molekel $\bar{3}$ -Symmetrie besitzt) [24].

Da in der monoklinen und in der rhomboedrischen Form von $(C_6H_5P)_6$ aus Symmetriegründen die Wannenform ausgeschlossen werden kann, scheinen sich diese beiden Formen von der trigonalen und triklinen Form des $(C_6H_5P)_6$ ebenfalls hauptsächlich durch die Orientierung der Phenylringe zu unterscheiden. In allen kristallinen Formen des Phosphobenzols *B* liegt also eine Phosphor-Sechsringstruktur mit Sesselform vor, und Form *B* sollte daher korrekt Hexaphenylcyclohexaphosphin genannt werden.

Damit scheint bei den phenylsubstituierten cyclischen Polyphosphinen das Tetraphenylcyclotetraphosphin im festen Zustand noch unbekannt zu sein. Eine Erklärung, warum für die Verbindungen *A* und *B* in Lösung ein dem Vierring entsprechendes Molekulargewicht gefunden wurde, kann nicht eindeutig gegeben werden. Da aber bei Verwendung von *A* immer wieder *A* und bei Verwendung von *B* immer wieder *B* nach der Umkristallisation aus ein und demselben Lösungsmittel erhalten wird, ist es sehr unwahrscheinlich, dass sowohl *A* wie auch *B* in Lösung in einer Abbaureaktion den Vierring ergeben, um anschliessend bei der Auskristallisation den Fünf- (*A*) bzw. den Sechsring (*B*) wieder in hoher Ausbeute zurückzubilden. Wir nehmen vielmehr an, dass die in Lösung bestimmten Molekulargewichte aus einem bisher unbekanntem Grund falsche Werte ergeben. Ähnliches wurde ja auch beim Hexaphenylcyclohexaarsin beobachtet [26].

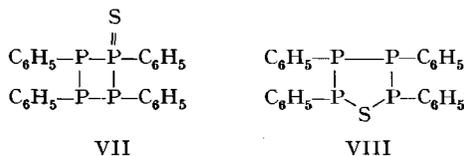
Das Schwefeladdukt von *A* zeigte in Lösung ebenfalls ein dem Vierring $(C_6H_5PS)_4$ entsprechendes Molekulargewicht [16]. Diese Schwefelanlagerungsverbindung kristallisiert aus Benzol monoklin mit der Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$ und den Zellparametern: $a = 8,90$, $b = 13,71$, $c = 8,35$ Å, $\beta = 107,5^\circ$. Ein Vergleich der $h0l$ - und $h1l$ -Intensitäten lässt vermuten, dass die nicht-zentrische Raumgruppe $P2_1$ wahrscheinlicher ist. Die beobachtete Dichte von 1,438 g/ml (Schwebemethode) gibt zusammen mit dem bekannten Volumen für die Einheitszelle 6 (oder genauer 6,005) Einheiten C_6H_5PS . Da in den beiden möglichen Raumgruppen mindestens 2 Molekeln in der Einheitszelle sein müssen, kann angenommen werden, dass die Molekel trimer ist [23]. Für dieses Addukt sind deshalb folgende Strukturen zu diskutieren:



Die zur vollständigen Strukturaufklärung notwendigen Einkristalle des Schwefeladduktes $(C_6H_5PS)_3$ konnten bisher noch nicht gezüchtet werden. Bei all unseren Ver-

suchen wurden immer nur Zwillingkristalle erhalten. Da das Addukt in allen untersuchten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, war es bisher auch nicht möglich, das ^{31}P -kernmagnetische Resonanzspektrum aufzunehmen. Das gleiche Schwefeladdukt, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$, wird offensichtlich auch bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit Hexamethyldisilthian oder $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_n$ ($n = 2, 3$) erhalten [29]. Damit wird nun auch die für das Selenaddukt von *A* vorgeschlagene Struktur [30] in Frage gestellt, die nochmals untersucht werden sollte. In diesem Zusammenhang ist es interessant, darauf hinzuweisen, dass Hexaphenylcyclohexaphosphin (*B*) in Acetonitril bei Rückfluss (2 h) nicht mit Schwefel reagiert; es wurde quantitativ zurückgewonnen.

All unsere Versuche, ein Tetraphenylcyclotetraphosphin herzustellen, waren bisher erfolglos. Ob dem Monoschwefeladdukt, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{S}$ besitzt [31], tatsächlich eine Vierring-



struktur zukommt (VII) oder aber ob auch dieses Produkt eine Fünfringstruktur mit Einbau des Schwefels in den Ring besitzt (VIII), werden weitere Untersuchungen zu klären haben.

Bei der Komplexbildung von Phosphobenzol (aus der Literatur ist nicht zu ersehen, ob *A* oder *B* verwendet wurde) mit Übergangsmetallcarbonylen scheint tatsächlich Ringverkleinerung und nicht, wie von anderer Seite behauptet wurde [32], Ringerweiterung einzutreten. FOWLES und Mitarb. [33] konnten nämlich die Angaben von ANG und Mitarb. [32], dass Molybdän- und Wolfram-hexacarbonyl mit Phosphobenzol Komplexe geben, die die $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ -Gruppierung enthalten, nicht bestätigen. Vielmehr enthalten nach FOWLES *et al.* [33] auch diese Komplexe die $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4$ -Gruppierung. Eigene Versuche, die noch nicht abgeschlossen sind, weisen darauf hin, dass dem Ni-Komplex, hergestellt aus $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ (*A*) und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Äther, eine polymere Struktur zukommt, während $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$ (*B*) unter den gleichen Bedingungen nicht mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagiert.

Schliesslich soll das Phosphobenzol *A* auch mit Bortrihalogeniden Komplexe geben [34]. Über die Struktur dieser Produkte ist jedoch noch nichts bekannt.

Bei mehreren Versuchen wurde ein unlösliches Phenylpolyphosphin *C* mit verschiedenen Smp. isoliert (270°, 260–280°, 215–265°, 240–275°, 260–278°, 260–290°, 289–305°). Der Schmelzpunkt hängt sehr stark von der Aufheizgeschwindigkeit ab. Bei sehr langsamem Aufheizen wird offensichtlich bereits ein Teil des Polyphosphins in die Form *A* verwandelt und dadurch der Smp. sehr stark erniedrigt. Nach den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen handelt es sich hierbei jeweils um das gleiche Phenylpolyphosphin. Diesem unlöslichen Polyphosphin wurde bisher eine polymere Struktur, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$, zugeordnet, aber der Wert von *n* kann nicht sehr gross sein, da die RÖNTGEN-Strahl-Pulveraufnahmen zeigen, dass das Produkt hochkristallin ist³⁾. Versuche, die Struktur aus den DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zu bestimmen, waren bisher erfolglos.

³⁾ Die Möglichkeit, dass dieses unlösliche Phenylpolyphosphin eine Phosphor-Vierringstruktur besitzt, kann nicht ausgeschlossen werden.

Es wurde mehrfach erfolglos versucht, Einkristalle von *C* herzustellen. In Diphenyläther, Tetramethylensulfon und Phosphorsäure-tri-dimethylamid, den einzigen bisher gefundenen Lösungsmitteln, musste man die Suspension bis zum Sieden erhitzen, um klare Lösungen (gelblich) zu erhalten. Beim Abkühlen konnte jeweils nur das Pentamere $(C_6H_5P)_5$ isoliert werden. Diese Umwandlung wurde sehr wahrscheinlich durch die Wärme allein bewirkt. Es ist nämlich bekannt, dass *C* beim Schmelzen in *A* übergeht [15].

Ich danke den Herren Drs. J. J. DALY und H. H. ZEISS herzlich für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil⁴⁾

(mitbearbeitet von KURT MUNZ)

1. *Darstellung von 2-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-triphosphin*, $(C_6H_5)_2P-P(CH_3)-P(C_6H_5)_2$ (*I*): Eine Mischung aus 37,2 g (0,2 Mol) Diphenylphosphin [2] und 13,4 g (0,1 Mol) $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$ [35] wird in 100 ml Xylol unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 7½ Std. zum Rückfluss erhitzt; dabei werden 7,5 g (83,3% d.Th.) $(CH_3)_2NH$ aufgefangen. Beim Abkühlen scheiden sich 21 g *I* vom Smp. 127–131° aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man weitere 8,7 g (Gesamtausbeute 29,7 g entspr. 71,4%). Aus Chloroform erhält man *I* in durchsichtigen Blättchen vom Smp. 130–134°. *I* ist unlöslich in Petroläther, Äther, schwerlöslich in Benzol, CS_2 , löslich in $CHCl_3$ und Xylol.

$C_{25}H_{23}P_3$ Ber. C 72,11 H 5,56 P 22,32% Mol.-Gew. 416
Gef. „ 72,15 „ 5,38 „ 22,57% „ „ 435,5⁵⁾

Erhält man auch beim Erhitzen einer Mischung von $(C_6H_5)_2PH$ (0,04 Mol) und $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$ (0,02 Mol) für 10 Std. auf 135° und anschließendem Waschen des festen Reaktionsproduktes mit Petroläther in 54% Ausbeute.

2. *Darstellung von 2-Methyl-1,1,3,3-tetraphenyl-triphosphin-1,3-disulfid*, $(C_6H_5)_2P-P(CH_3)-$
 $\begin{matrix} \parallel \\ S \\ \parallel \\ S \end{matrix}$

$P(C_6H_5)_2$ (*II*): 3,88 g *I* und 0,895 g Schwefel werden in 35 ml CS_2 5 Std. zum Rückfluss erhitzt.

Dann wird die Hälfte des CS_2 abgedampft und der ausgefallene Kristallbrei abgesaugt (1 g). Aus der Mutterlauge gewinnt man weiter 2 g vom Roh-Smp. 157–162°. Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus Aceton erhält man 2,5 g *II* vom Smp. 163,5–166°

$C_{25}H_{23}S_2P_3$ Ber. C 62,49 H 4,82 S 13,35% Mol.-Gew. 480,5
Gef. „ 62,48 „ 4,97 „ 14,05% „ „ 482,6⁶⁾

und als Spaltprodukt 0,5 g $(C_6H_5)_2P(S)S(P(C_6H_5)_2)$ vom Smp. 112–112,5° (Lit. [36]: Smp. 118–121°).

$C_{24}H_{20}P_2S_3$ (465,54) Ber. C 61,91 H 4,33 S 20,66% Gef. C 61,43 H 4,57 S 19,85%

3. *Spaltung von I mit CH_3J* : Eine kleine Probe *I* wird in 15 ml Benzol mit einem Überschuss an CH_3J sowie einigen Kristallen $CoCl_2$ versetzt und 1 Std. stehengelassen. Dann wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und 3mal aus Alkohol/Äther umgefällt. Man erhält $[(CH_3)_2(C_6H_5)_2P]J$ vom Smp. 238–238,5° (Lit. [37]: Smp. 241°).

$C_{14}H_{16}JP$ (342,17) Ber. C 49,14 H 4,71 J 37,09% Gef. C50,11 H 4,98 J 37,74%

4. *Spaltung von I mit Brom*: Zu 5,628 g (0,013 Mol) *I* in 20 ml CCl_4 werden 4,3 g (0,05 Gramm- atome) Brom, gelöst in 10 ml CCl_4 , getropft. Die Bromlösung entfärbt sich anfänglich beim Zutropfen sehr rasch. Gegen Ende zu scheidet sich etwas gelber Körper aus (wahrscheinlich CH_3PBr_4), der nicht wieder in Lösung geht. Dieser wird abfiltriert und das Filtrat destilliert. Man erhält 1 g (35,9%) CH_3PBr_2 vom Sdp. 138–140° [Lit. [38]: 138–139°] und 6,5 g (94,2%) $(C_6H_5)_2PBr$ vom Sdp. 138°/0,4 Torr [Lit. [38]: 111–115°/0,005 Torr]. Ein Teil des $(C_6H_5)_2PBr$ wird mit H_2O /Aceton hydrolysiert und mit H_2O_2 behandelt. Beim Einengen wird $(C_6H_5)_2P(O)OH$ vom Smp. 185–187°

⁴⁾ Die Mikroanalysen wurden von A. PEISKER-RITTER, Brugg/AG ausgeführt.

⁵⁾ Kryoskopisch in $CHCl_3$.

⁶⁾ Kryoskopisch in Benzol.

erhalten [Lit. [37]: Smp. 190°]. Das IR.-Spektrum stimmte mit demjenigen einer authentischen Probe vollständig überein.

5. *Darstellung von Pentaphenylcyclopentaphosphin*, $(C_6H_5P)_5$ (V): 9,8 g (0,05 Mol) $C_6H_5P[N(CH_3)_2]_2$ [39] und 5,5 g (0,05 Mol) $C_6H_5PH_2$ werden 1 Std. auf 170° erhitzt. Dabei entwickeln sich 4,0 g $(CH_3)_2NH$ (89%). Beim Abkühlen wird das Produkt dickflüssig und teilweise fest. Nach Zugabe von Äther entsteht ein pulveriges Produkt, das unter N_2 abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen wird: 9 g V (83%) vom Smp. 147,5–148,5° [Lit. [13] [16]: 150°]. Der Smp. (Misch-Smp.), das IR.-Spektrum und die DEBYE-SCHERRER-Aufnahme stimmten mit denjenigen einer authentischen Probe, die durch Umsetzung von $C_6H_5PH_2$ mit $C_6H_5PCl_2$ nach Literaturangaben erhalten wurde [13] [16], vollständig überein. Aus Tetrahydrofuran oder Acetonitril erhält man das Produkt in gut ausgebildeten Kristallen vom Smp. 154–156°; Dichte (Schwebemethode) 1,324 g/ml. Aus dem Zellvolumen und der Dichte ergibt sich ein Molekulargewicht von 541 (berechnet für $(C_6H_5P)_5$: 540).

$(C_6H_5P)_n$ (108,07)_n Ber. C 66,67 H 4,66 P 28,66% Gef. C 66,36 H 4,65 P 28,87%

Mol.-Gew. ber. für $(C_6H_5P)_5$: 540,35; gef.: 464, 414⁹⁾; 515, 515, 495²⁾ (osmometrisch in Benzol).

6. *Darstellung von $(C_6H_5P)_5$ (V) und $(C_6H_5P)_6$ (VI) aus $C_6H_5PCl_2$ und Magnesium* [19]: Zu 12 g (0,493 Grammatom) Magnesium in 200 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam innerhalb von 6 Std. 89 g (0,493 Mol) $C_6H_5PCl_2$. Die Reaktion ist stark exotherm, und das Tetrahydrofuran (THF) kommt zum Rückfluss. Nach 5½ Std. fällt $MgCl_2$, THF aus, und die Mischung wird dick. Nach 7 Std. Rühren bei Raumtemperatur versetzt man die Mischung mit 90 ml Aceton (schmutzgrüne Lösung) und 180 ml Wasser. Es bilden sich 2 Schichten. Die obere, organische Schicht wird abgetrennt und mit 290 ml Wasser versetzt. Es bilden sich wiederum 2 Schichten, und gleichzeitig fallen 4 g VI vom Smp. 167–175° (Smp. im evakuierten Rohr 186–190°) aus, die man abfiltriert; nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran Smp. 185–190° im offenen Röhrchen. Die beiden Schichten des Filtrates werden getrennt; über Nacht fällt V aus beiden aus. Aus der unteren Schicht erhält man 17,2 g V (Smp. 148–151,5°); aus der oberen gewinnt man durch Kühlung auf –25° 16 g V (Smp. 147–151°). Nach der RÖNTGEN-Strukturanalyse ist dieses V identisch mit dem nach Versuch 5 hergestellten Präparat.

7. *Darstellung von Hexaphenylcyclohexaphosphin*, $(C_6H_5P)_6$ VI: Bei 4 identischen Ansätzen nach HENDERSON *et al.* [19] aus je 5 g (0,0279 Mol) $C_6H_5PCl_2$ in 15 ml Benzol und Zugabe von 3,1 g (0,0281 Mol) $C_6H_5PH_2$ wurde bei den in Reihe geschalteten Versuchen (Eingang des Argons bei Kolben 1, Ausgang bei Kolben 4), zunächst bei Zimmertemperatur, folgendes beobachtet:

Kolben 1: Bei Zugabe von $C_6H_5PH_2$ sofortige schwache HCl-Entwicklung. Nach 5 Min. beginnende Trübung. Nach 1 Std. (ziemlich viel Festkörper ausgeschieden) wurde die Lösung in Eis gekühlt, der Festkörper abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Smp. 180–185°, Ausbeute 80%.

Kolben 2: Bei Zugabe von $C_6H_5PH_2$ sofortige, mittelstarke HCl-Entwicklung. Lösung nach 1½ Std. noch vollständig klar, ebenso nach anschliessendem ½stdg. Erwärmen auf 40°. Durch Eiskühlung entstanden gut ausgebildete Kristalle, die abfiltriert, 3mal mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden; Smp. 182–190°, Ausbeute 81%.

Kolben 3: Bei Zugabe von $C_6H_5PH_2$ starke HCl-Entwicklung. Die Lösung wurde nach 5 Min. trüb und schied bei weiterem Stehen viel weissen Niederschlag ab. Dieser wurde nach 1½ Std. abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet; Smp. 150–280°. Durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran wurde B vom Smp. 184–186° in 75% Ausbeute erhalten. Als Rückstand verblieb ein Polyphosphin vom Smp. 215–265° (8%).

Kolben 4: Bei Zugabe von $C_6H_5PH_2$ schwache HCl-Entwicklung. Die Lösung wurde nach 5 Min. trüb und schied bei weiterem Stehen viel weissen Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet; Smp. 154–280°. Durch Umkristallisation aus Tetrahydrofuran wurde daraus A vom Smp. 154–157° in 70% Ausbeute erhalten. Als Rückstand verblieb ein Polyphosphin vom Smp. 240–275° (5%).

Ein Teil des aus den Kolben 1 und 2 erhaltenen Produktes wurde aus Benzol und etwas Acetonitril umkristallisiert⁷⁾. Das Produkt kristallisierte mit einer Molekel Benzol, die im Vakuum

⁷⁾ Bei der Umkristallisation von B ist es wesentlich, dass nur auf dem Wasserbad (70°) erwärmt wird, da wegen des langsam in Lösung Gehens von B in Benzol oder Tetrahydrofuran sonst wegen Überhitzung Umwandlung in A erfolgt.

bei Zimmertemperatur nicht entfernt werden konnte; Smp. (im offenen Röhrchen) 183–186° (Smp. der nach Abkühlen langsam festgewordenen Schmelze 130–155°) und Smp. (im evakuierten Röhrchen) 229–235° (Smp. der festgewordenen Schmelze 130–155°); Dichte (Schwebemethode) $d_4^{24} = 1,257$; Mol.-Gew. (bestimmt aus Dichte und Zellvolumen) 737; berechnet für $(C_6H_5P)_6$, C_6H_6 726. $C_{42}H_{36}P_6$ (726,5) Ber. C 69,42 H 4,99 P 25,58% Gef. C 69,48 H 5,09 P 25,21%

Aus Tetrahydrofuran umkristallisiert⁷⁾ fällt $(C_6H_5P)_6$ lösungsmittelfrei in drei kristallinen Modifikationen an: monoklin, triklin und trigonal; physikalische Daten und Zellparameter dieser 3 Formen s. Tabelle Seite 1124. Es war nicht möglich, die Bedingungen zu definieren, die nach Wahl eine dieser drei Formen geben würden.

$C_{36}H_{30}P_6$ (648,5) Ber. C 66,77 H 4,66% Gef. C 66,44 H 4,31%

8. Spaltung von $(C_6H_5P)_6$ (B) mit HCl: In eine benzolische Lösung von 1 g B vom Smp. 180–185° wird bei 40° während 5 Std. trockenes HCl eingeleitet. Anschließend wird das Benzol im Vakuum abgedampft. Der geringe schmierige Rückstand riecht stark nach $C_6H_5PH_2$. Nach wiederholtem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum verbleiben etwa 100 mg (10%) A vom Smp. 145–149°.

9. Darstellung von B unter Zusatz von Et_3N : Zu einer Lösung von 5 g (0,0279 Mol) $C_6H_5PCl_2$ und 9,8 ml Et_3N in 150 ml Benzol tropfte man langsam 3,1 g (0,0281 Mol) $C_6H_5PH_2$ in 50 ml Benzol. Nach Beendigung filtrierte man das Aminalsalz ab und dampfte das Filtrat ein. Aus dem Rückstand erhielt man 5 g (96,5%) B vom Smp. 189–193°.

Bei Wiederholung des gleichen Versuches wurden jedoch 4,8 g (92,6%) A vom Smp. 152–154° erhalten.

10. Umwandlung von A, $(C_6H_5P)_5$, in ein Polyphosphin C vom Smp. 260–290°: 1 g A vom Smp. 150–154° wird in 20 ml Piperidin $5\frac{1}{2}$ Std. auf 80° erwärmt. Hierbei fällt ein weißes Pulver aus, das nach mehrmaligem Extrahieren mit Tetrahydrofuran bei 260–290° schmilzt. Ausbeute 0,8 g. Nach der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme ist dieses Produkt identisch mit einem Polyphosphin, das aus 2,22 g $C_6H_5PH_2$ und 3,57 g $C_6H_5PCl_2$ ohne Lösungsmittel erhalten wurde. Letzteres Polyphosphin schmolz nach viermaligem Extrahieren mit Tetrahydrofuran bei 289–305°.

$(C_6H_5P)_x$ (108,07) Ber. C 66,67 H 4,66% Gef. C 65,24 H 4,78%

SUMMARY

The new triphosphine $CH_3P[P(C_6H_5)_2]_2$, m. p. 130–134°, has been prepared in high yield by the interaction of $(C_6H_5)_2PH$ and $CH_3P[N(CH_3)_2]_2$. This triphosphine is cleaved by CH_3I and Br_2 . With sulfur it yields an adduct of the probable structure $CH_3P[P(S)(C_6H_5)_2]_2$, m. p. 163,5–166°.

Of the various phenylpolyphosphines, $(C_6H_5P)_n$, reported in the literature (A, m. p. 149–150°; B, m. p. 190°; C, m. p. 252–256°; D, m. p. 260–285°) the crystals of compound A are shown to be monoclinic, space group $P2_1/n$ with unit cell dimensions $a = 9,742$, $b = 10,139$, $c = 27,488$ Å, $\beta = 90,0^\circ$. The molecule is pentameric, $(C_6H_5P)_5$, and contains a five-membered equilateral ring of phosphorus atoms bearing each one phenyl group.

Compound B crystallizes in at least four forms: rhombohedral (from benzene), monoclinic, triclinic and trigonal (all from tetrahydrofuran). The space groups and unit cell dimensions of these various forms are reported. All crystalline modifications of compound B consist of the hexamer $(C_6H_5P)_6$ with a six-membered ring of phosphorus atoms in the chair form, bearing each a phenyl group in equatorial position. The various forms differ mainly by the orientation of the phenyl rings.

Compounds C and D give the same X-ray powder patterns which show that they are highly crystalline. The conversion of compound A to C and of compounds B and C to A is described.

Pentaphenyl cyclopentaphosphine (*A*) reacts with $\text{Ni}(\text{CO})_4$. It is cleaved by sulfur to give $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$. Structures for the latter compound are proposed. Hexaphenyl cyclohexaphosphine (*B*) reacts neither with $\text{Ni}(\text{CO})_4$ nor with sulfur.

MONSANTO RESEARCH SA, 8045 Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXIII. Mitteilung: L. MAIER, *Helv.* **49**, 1000 (1966).
- [2] L. MAIER, «Preparation and Properties of Primary, Secondary, and Tertiary Phosphines» in *Progress in Inorganic Chemistry*, ed. F. A. COTTON, Interscience Publ. Inc., New York 1963, Vol. 5, Seite 69–83.
- [3] MONSANTO COMPANY, Schweizer Patentanmeldung 6667/1961, Erfinder L. MAIER.
- [4] W. MAHLER & A. B. BURG, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6161 (1958).
- [5] H. NÖTH & H. J. VETTER, *Chem. Ber.* **94**, 1505 (1961).
- [6] E. WIBERG, M. VAN GHEMEN & G. MÜLLER-SCHIEDMAYER, *Angew. Chem.* **75**, 814 (1963).
- [7] A. B. BURG & K. K. JOSHI, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 353 (1964).
- [8] A. B. BURG & J. F. NIXON, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 356 (1964).
- [9] K. ISSLEIB & K. KRECH, *Chem. Ber.* **98**, 2545 (1965).
- [10] M. BAUDLER & L. SCHMIDT, *Naturwissenschaften* **46**, 577 (1959).
- [11] M. BAUDLER, H. STÄNDEKE, M. BORGARDT, H. STRABEL & J. DOBRES, Hauptversammlung der GDCh in Bonn, September 1965.
- [12] A. B. BURG, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2226 (1961).
- [13] H. KÖHLER & A. MICHAELIS, *Chem. Ber.* **10**, 807 (1877).
- [14] TH. WEIL, B. PRIJS & H. ERLÉNMEYER, *Helv.* **35**, 616 (1952).
- [15] J. W. B. REESOR & G. F. WRIGHT, *J. org. Chemistry* **22**, 385 (1957).
- [16] W. KUCHEN & H. BUCHWALD, *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).
- [17] F. PASS & H. SCHINDLBAUER, *Mh. Chem.* **90**, 148 (1959).
- [18] L. HORNER, H. HOFFMANN & P. BECK, *Chem. Ber.* **91**, 1583 (1958); P. R. BLOOMFIELD & K. PARVIN, *Chem. & Industry* **1959**, 541.
- [19] W. A. HENDERSON, JR., M. EPSTEIN & F. S. SEICHTER, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2462 (1963).
- [20] J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* **203**, 1167 (1964).
- [21] J. J. DALY, *J. chem. Soc.* **1964**, Suppl. II, 6147.
- [22] A. B. BURG & W. MAHLER, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2388 (1961).
- [23] J. J. DALY & L. MAIER, *Nature* **208**, 383 (1965).
- [24] J. J. DALY, *J. chem. Soc.* **1965**, 4789.
- [25] J. H. BURNS & J. WASER, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 859 (1957).
- [26] K. HEDBERG, E. W. HUGHES & J. WASER, *Acta cryst.* **14**, 369 (1961).
- [27] J. J. DALY, *J. chem. Soc.* **1964**, 3799.
- [28] J. J. DALY, *J. chem. Soc.*, im Druck.
- [29] E. W. ABEL, D. A. ARMITAGE & R. P. BUSH, *J. chem. Soc.* **1964**, Suppl. I, 5584.
- [30] H. L. KRAUSS & H. JUNG, *Z. Naturforsch.* **15b**, 545 (1960).
- [31] L. MAIER, *Helv.* **46**, 1812 (1963).
- [32] H. G. ANG, B. O. WEST & J. S. SHANNON, *Chem. Comm.* **1965**, 10.
- [33] G. W. A. FOWLES & D. K. JENKINS, *Chem. Comm.* **1965**, 61.
- [34] A. H. COWLEY & R. P. PRIMEL, 150th ACS-Meeting, Atlantic City, Sept. 1965, Abstracts of Papers, S. 25–0.
- [35] L. MAIER, *Angew. Chem.* **71**, 574 (1959).
- [36] T. R. HOPKINS & P. W. VOGEL, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4447 (1956).
- [37] M. G. KOSOLAPOFF, «Organophosphorus Compounds», John Wiley & Sons Inc., New York 1950.
- [38] L. MAIER, *Helv.* **46**, 2026 (1963).
- [39] L. MAIER, *Helv.* **46**, 2667 (1963).